第28卷 第3期 2016年5月 腐蚀科学与防护技术 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Vol.28 No.3 May 2016

高能微弧合金化沉积氮化物陶瓷覆盖层及其耐蚀性能分析

王冠仲 张 宇 赖永彪 郭平义

江苏科技大学 先进焊接技术江苏省重点实验室 镇江 212003

摘要: 采用高能微弧合金化技术沉积TiCN冶金结合涂层,用于金属双极板的表面防护。沉积过程中的参数,如输出电压、功率、频率、气流量等对沉积层耐蚀性的影响较大。随着功率增加,TiCN涂层在304不锈钢基体上的沉积圈半径由小变大,且对应酸性溶液中腐蚀电流密度随功率的增大而减小;随频率的增加,单点脉冲放电能量是呈减小的趋势,且腐蚀电流密度随频率的增大而增大,这与沉积过程中的输出能量相关。

关键词: 高能微弧合金化 双极板 TiCN涂层 腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)03-0229-06

Corrosion Behavior and Structure Characterization of Nitride Ceramic Coatings Prepared by High Energy Micro-arc Alloying Procedure

WANG Guangzhong, ZHANG Yu, LAI Yongbiao, GUO Pingyi

Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China

Abstract: Disadvantages of the present candidate metallic materials for bipolar plate are low corrosion resistance and high contact resistance in acidic environment for an extended period of time that can cause power degradation or cell failure. Therefore, great attempts are conducted to improve the corrosion resistance of metals while keeping low contact resistance. In the present study a high-energy micro-arc alloying process is adopted to prepare a TiCN coating on 304 stainless steel bipolar plates with a metallurgical bonding between the coating and substrate. The corrosion characteristics of TiCN coatings are seriously affected by deposition parameters such as output voltage, power, frequency, and flow rate of gas. The results showed that with the increasing power, the diameter of the deposited circles of TiCN increased while the corrosion current density of the coating decreased; with the increasing frequency and the decreasing pulse energy for a single deposited spot, the corrosion current density of the coating increased. The effect of deposition parameters on corrosion behavior of TiCN coatings is also discussed in detail.

Key words: high energy micro-arc alloying, bipolar plate, TiCN coating, corrosion

1 前言

质子交换膜燃料电池金属双极板具有良好的导电性、机械加工性、成本低等优点,成为双极板材料的首选。但金属双极板在PEMFC工作环境下耐蚀能力较差,产生的腐蚀产物不仅会污染质子交换膜和催化剂使电池寿命降低,还会产生较大接触电阻

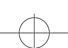
定稿日期: 2015-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51201073) 资助

作者简介: 王冠仲,男,1991年生,硕士生

通讯作者: 郭平义,E-mail: pingyguo@gmail.com,研究方向为材料表面工程

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.229



使PEMFC内阻增大，导致燃料电池整体性能下降。通过高能微弧合金化沉积涂层改善金属表面性能，是解决上述问题的有效方法之一[1-6]。

金属陶瓷是由陶瓷硬质相与金属或合金粘结相组成的结构材料，既保持了陶瓷高强度、高硬度、耐磨损、耐高温、抗氧化等特性，又具有较好的金属韧性和塑性，因此很多学者认为利用高能微弧合金化技术将金属陶瓷涂覆到金属基体，对其耐蚀性的提高有很大帮助。Ren等[7]利用高能微弧合金化沉积技术在304不锈钢表面沉积TiC并应用于质子交换膜燃料电池双极板，研究表明改性双极板的腐蚀电位提高了约200 mV_{SCE}，腐蚀电流密度由8.3 $\mu A\cdot cm^{-2}$降为0.034 $\mu A\cdot cm^{-2}$，双极板耐蚀性能得到了显著提高。Agarwal等[8]利用高能微弧合金化沉积技术在1018不锈钢表面沉积了较厚的呈冶金结合的TiB_2涂层，复合涂层的硬度和韧性均得到了提高，且界面无裂纹出现。Wang等[9]在Ti板上高能微弧合金化沉积了WC_{92}-Co_8，涂层厚约50 μm，显微硬度达HV1129，基体中的Ti扩散进入界面及涂层中，并与涂层中的C反应生成TiC、W_2C。Feng等[10]利用高能微弧合金化沉积技术在430不锈钢基底上沉积了$LaCrO_3$，并应用于固体氧化物燃料电池的双极板，以改善430不锈钢在其工作环境中抗氧化性、耐蚀性差的现状，同时避免Cr的挥发性及阴极中毒等。但$LaCrO_3$较脆不能很好的涂覆在不锈钢基底上，沉积$LaCrO_3$前作者先涂覆Cr涂层作为过渡层。

研究者利用高能微弧合金化沉积技术实现了异种金属间焊接，异种金属间呈冶金结合，以期望改性后合金的综合性能得到改善。研究者利用高能微弧合金化沉积工艺沉积了Cr_7C_3，NiCr，FeAl和NiCoCrAlYTa等，改性工件的硬度高、耐磨性好，在刀具、模具等方面应用前景良好。陈长军等[11]利用高能微弧合金化沉积技术在ZM5上沉积ZL301，结果显示沉积层和基材呈冶金结合，显微硬度高达HV220，且ZM5镁合金的耐腐蚀性得到了显著提高。Guo等[12]用高能微弧合金化沉积技术将FeAl涂覆在316不锈钢，应用于固体氧化物燃料电池双极板并研究其高温氧化性能，结果表明FeAl金属间化合物使316不锈钢在800 ℃的抗高温氧化性能得到了明显提高。Frangini等[13]利用高能微弧合金化沉积技术于室温在304不锈钢基体表面制备了厚约10~30 μm的致密均匀、粘附性能良好的Cr_7C_3涂层，改性不锈钢的耐蚀性良好。

本文采用高能微弧合金化沉积技术在304不锈钢表面沉积与基体呈冶金结合的TiCN涂层，并研究了改性涂层的耐蚀性能。

2 实验方法

高能微弧合金化电极材料为TiCN棒，直径3.2 mm。304不锈钢为基体，尺寸为15 mm×15 mm×5 mm，N_2为反应气，纯度为99.99 %，沉积流量控制在20 l/min。304不锈钢基体的化学成分 (质量分数，%) 为：Cr 18~20，Ni 8~10.5，C 0.08，Mn 2，Si 1，P 0.045，S 0.03，Fe余量。将304不锈钢打磨至2000 #砂纸，乙醇清洗风干备用。沉积层表面及截面采用Sgimadzu 6000 X射线衍射仪 (XRD) 及JSM-5600 LV型扫描电镜 (SEM) 分析，电化学测量在电化学工作站PAR 283型上进行，采用三电极系统，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极。

3 结果与讨论

3.1 功率对TiCN沉积层表面形貌的影响

功率是影响高能微弧合金化沉积能量输出的主要参数，为确定输出功率对耐蚀性的影响，固定其他参数不变，在不同功率下制备TiCN沉积层，并分析沉积层耐蚀性。其中设定输出电压为178 V，频率定为1400 Hz，氩气流量为20 L/min。

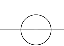
不同功率制备的TiCN涂层表面形貌如图1，沉积层是由多次放电、反复合金化形成的强化点叠加而成的，电极材料以泼溅的形态转移到基体上，单点形貌为中心凹陷周围微隆的飞溅态。形成原因是高能微弧合金化沉积产生的脉冲放电使电极材料熔化，高温高压下融化材料被保护气 (离子、原子、分子) 加速，撞击基体表面而成。

TiCN涂层表面呈现高能微弧合金化沉积典型的泼溅状形貌，随着功率增加，电极在304不锈钢基体上的沉积圈半径由小变大。在功率为400 W时，由于电极材料的沉积量较少，相邻沉积圈交接处易出现微孔或间隙，因此需要严格控制沉积过程的致密度。当功率增加到1200~1600 W时，涂层表面形貌相似，都是较大的均匀的沉积圈，更为致密和光滑。

3.2 频率对TiCN沉积层表面形貌的影响

频率是影响高能微弧合金化沉积能量输出的另一重要参数，固定其他参数不变，在不同频率下制备TiCN沉积层，其中设定输出电压为178 V，功率定为1200 W，氩气流量为20 L/min。

由图2可知，随频率的增加，单点脉冲放点能量是呈减小的趋势，因此涂层的沉积圈直径会逐渐减小，沉积圈在堆积过程中会出现一些微孔 (如图2c)，而在低频时由于高能量和高热量瞬间释放和冷却，TiCN涂层表面更易生成热裂纹 (如图2a)。



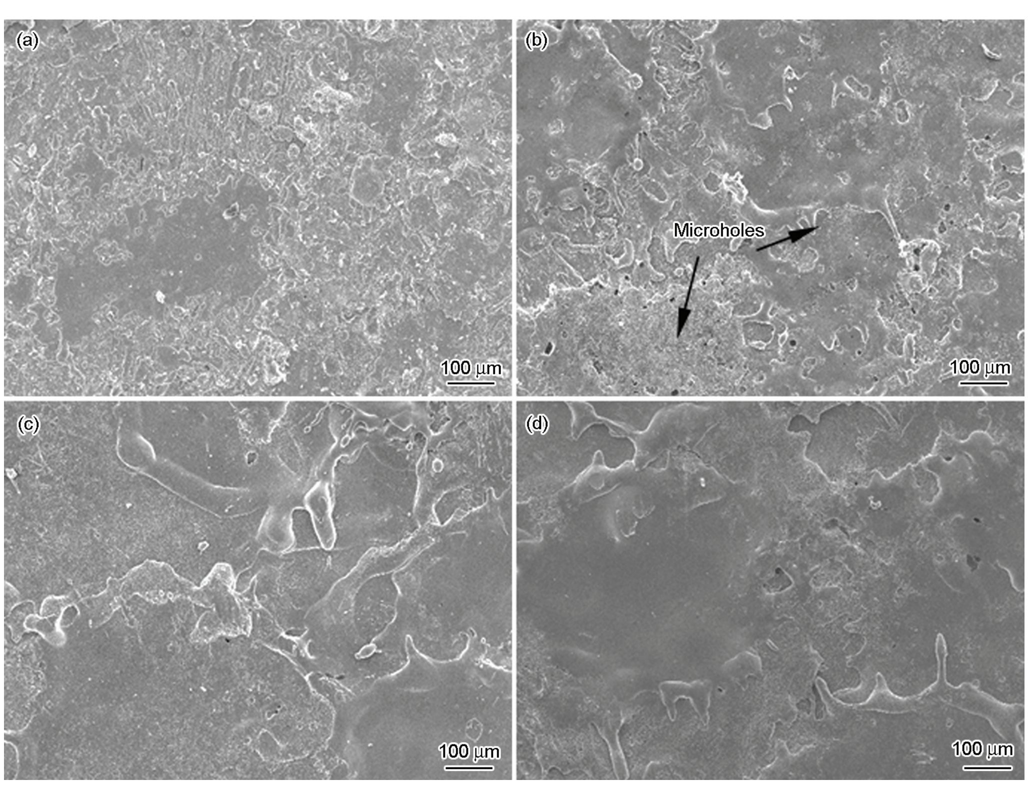


图1 不同功率制备的TiCN涂层表面形貌

Fig.1 SEM micrographs of TiCN-coated 304SS prepared at 400 W (a), 800 W (b), 1200 W (c) and 1600 W (d)

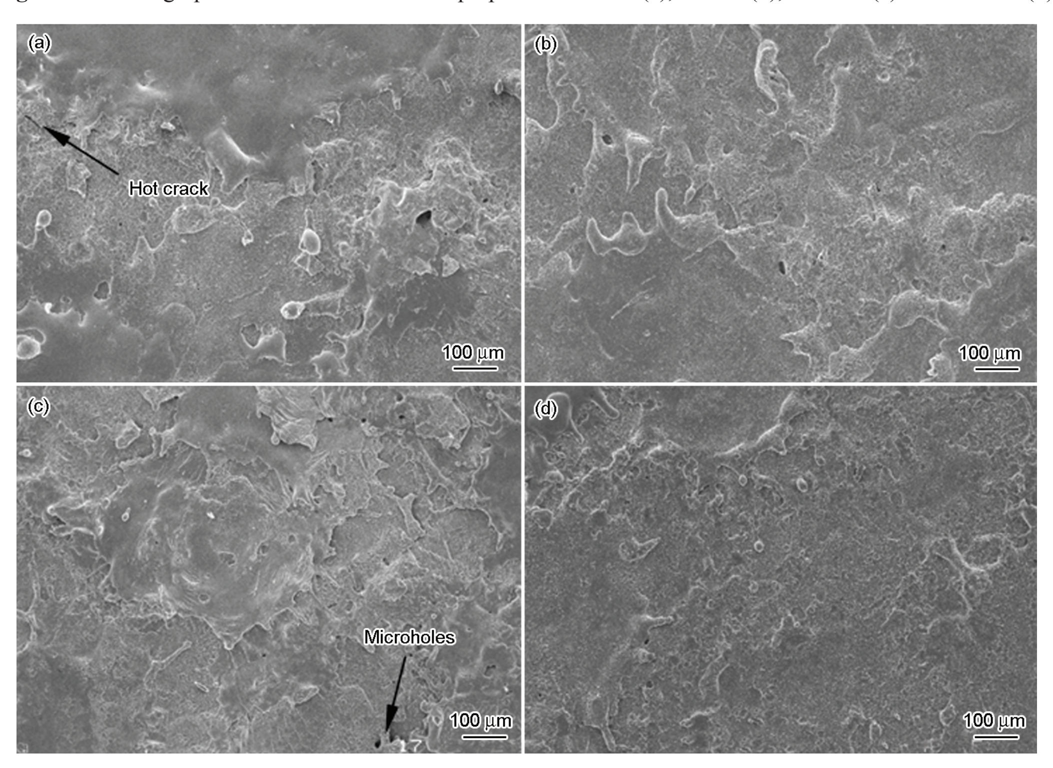
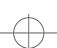


图2 不同频率制备的TiCN涂层表面形貌

Fig.2 SEM micrographs of the TiCN-coated 304SS prepared at 800 Hz (a), 1200 Hz (b), 1600 Hz (c) and 2000 Hz (d)

3.3 沉积层质量转移规律

沉积层的形成是通过多次放电、反复合金化形成的强化点逐渐叠加产生的。由于火花放电过程中一次放电持续时间很短，电极与基材间的间歇也不容易测量，一次放电的质量转移量又很微小，所以通过直接测量的方法获得质量转移的特性参数变得非



常困难。目前关于合金化层的质量转移规律主要有两种假设:第一种假设认为在电脉冲时,电极材料在转移的过程中可以是固态、液态、也可以是气态,而对质量转移起重要贡献的是液相物质的转移过程。第二种假设是熔滴-飞溅转移机制,熔滴被等离子体流推向基材。在沉积过程中,从阳极上抛出的材料的质量一部分转移到阴极上,一部分飞散在介质中;从阴极上抛出的材料一部分转移到阳极上,一部分也飞散在介质中,无论上面哪种质量转移假设都是液相转移对基材增重起主要贡献。

单位面积热消耗量 Q (J/m²) 的计算式:

$$Q=(\alpha\tau)^{\frac{1}{2}}(T_c-T_0)C\rho \tag{1}$$

式中,α为材料热扩散系数,m²/s;τ 为加热时间,s;T_c 为临界温度,K;T_0为环境温度,K;C为材料比热,J/kg·K;ρ 为材料密度,kg/m³,各材料物理参数如表1所示。其中材料热扩散系数 $\alpha=\frac{K}{\rho C}$,K为材料导热系数 (W/m·K);临界温度为材料的熔点,环境温度为20 ℃,放电时间 T=80 μs。

相对热流量 R_Q:

$$R_Q=\frac{Q_{(substrate)}}{Q_{(electrode)}} \tag{2}$$

Q值越小,表示材料质量转移越容易。同时也提出了相对热流量 R_Q的概念,作为电极材料热物理性质对相互间过渡能力影响的评价标准。R_Q越大,电极相对基体的熔化量就越大,电极过渡到基体上液滴越多,电极材料与基体的相对热流量如表2所示。

3.4 功率对TiCN沉积层酸性环境下耐蚀性能的影响

不同功率的涂层在1 mol/L HCl中浸泡稳定

表1 电极材料和基体的部分热物理参数

Table 1 Malphysical parameters of substrate and electrodes

Metal	K W·m⁻¹K⁻¹	τ s	T_c K	T_0 K	C J·kg⁻¹·K⁻¹	ρ kg·m⁻³
304SS	16	8×10⁻⁵	1673	293	502	7930
TiN	29.31	8×10⁻⁵	3223	293	7190	5440
TiC	21	8×10⁻⁵	3338	293	979	4930

表2 电极材料和基体相对热流量

Table 2 Relative heat transfer rates of substrate and electrodes

Metal	α / m²·s⁻¹	Q / J·m⁻²	R_Q
304SS	4.02×10^{-6}	9.85×10^{4}	---
TiN	7.49×10^{-7}	8.87×10^{5}	0.11
TiC	4.35×10^{-6}	2.74×10^{5}	0.36

30 min后的动电位极化曲线如图3所示,拟合数据见表3。高能微弧合金化沉积304不锈钢/TiCN涂层的腐蚀电位随沉积功率的增大而升高 (功率为400 W除外),功率为1600 W制备的TiCN涂层的腐蚀电位较304不锈钢基体升高近100 mV$_{SCE}$。另外随功率增大腐蚀电流密度呈现减小趋势,304不锈钢腐蚀电流密度 (I_{corr}= 64 6.67 μA·cm⁻²) 约是功率为1600W涂层 (I_{corr}= 8.9958 μA·cm⁻²) 的72倍,说明304不锈钢/TiCN涂层能显著地改善304不锈钢的耐蚀性能。对比各参数制备涂层耐蚀性能,在其他参数固定条件下,功率为1600 W时制备的TiCN涂层在1 mol/L HCl溶液中的耐蚀性更佳。

涂层与基材在1 mol/L HCl中稳定后的电化学阻抗谱如图4所示。304不锈钢的Nyquist图表现为单容抗弧特性,而TiCN涂层则表现出双容抗弧特性,在高频端和低频端各呈现一容抗弧,即阻抗谱由两段容抗弧组成,具有两个时间常数,双容抗弧的产生,可能是由于TiCN涂层复杂的表面形貌产生。而且由图看出,所有TiCN涂层的阻抗值远高于304不

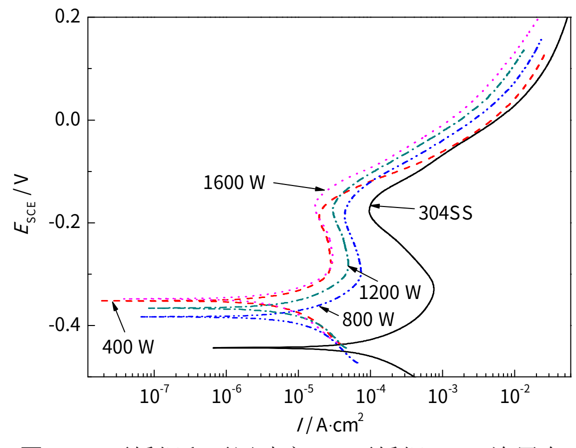


图3 304不锈钢和不同功率304不锈钢/TiCN涂层在1 mol/L HCl溶液中的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of 304SS and 304SS/TiCN prepared by different powers in 1 mol/L HCl solution

表3 不同功率制备304不锈钢/TiCN在1 mol/L HCl中的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters for 304SS and TiCN coatings at different powers in 1 mol/L HCl solution

Metal	E_{corr} / mV$_{SCE}$	I_{corr} / μA·cm⁻²
304SS	−443.12	646.67
2	−348.20	16.0310
3	−383.15	22.055
4	−352.13	9.3485
5	−342.58	8.9958

锈钢基体，且随着功率的增大，涂层的阻抗值呈现增加趋势，功率为1600 W具有最大的阻抗值。

由以上分析可知，随功率的增大涂层在盐酸溶液中的耐蚀性能增强，是由于大功率高能微弧合金化沉积输出能量较大，电极材料的熔融量增多，相应的涂层厚度增大，机械阻挡腐蚀介质的能力变强所致。

3.5 频率对TiCN沉积层酸性环境下耐蚀性能的影响

不同频率制备的TiCN涂层在1 mol/L HCl溶液中浸泡稳定30 min后的动电位极化曲线如图5所示，Tafel拟合数据见表4。304不锈钢/TiCN涂层的腐蚀电位随频率的增大而逐渐减小，但均高于304不锈钢的腐蚀电位，频率为1600 W制备涂层的腐蚀电位较304不锈钢升高了81.5 mV_{SCE}，耐蚀性能得到了提高。涂层腐蚀电流密度均较304不锈钢下降了一个数量级。在其它参数固定情况下，低频制备

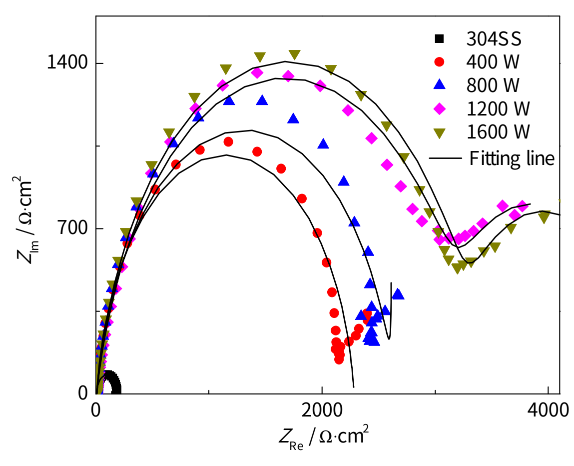


图4 304不锈钢和不同功率TiCN涂层在1 mol/L HCl溶液中的Nyquist图

Fig.4 Nyquist plots of 304SS and TiCN coatings prepared by different powers in 1 mol/L HCl solution

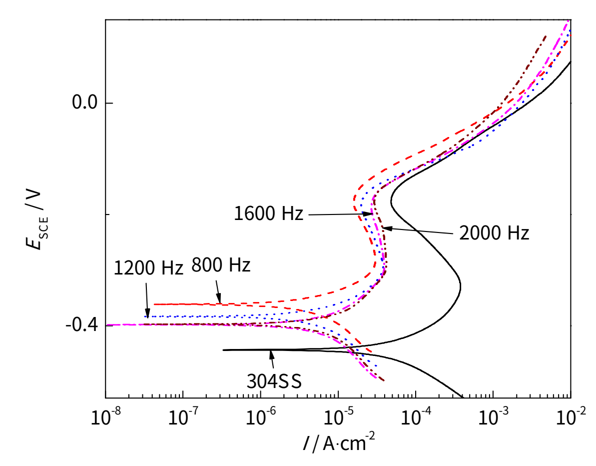


图5 304不锈钢和不同频率304SS/TiCN涂层在1 mol/L HCl溶液中的动电位极化曲线

Fig.5 Electrochemical impedance spectra of 304SS and 304SS/TiCN prepared by different frequencies after immersion in 1 mol/L HCl solution

表4 不同频率制备的304不锈钢/TiCN涂层在1 mol/L HCl溶液中的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters for 304SS, 304SS/TiCN coatings prepared by different frequencies in 1 mol/L HCl solution

Metal	E_{corr} / mV_{SCE}	I_{corr} / μA·cm^{-2}
304SS	−443.12	646.67
2	−361.58	57.088
3	−383.26	60.676
4	−398.11	61.435
5	−397.20	64.331

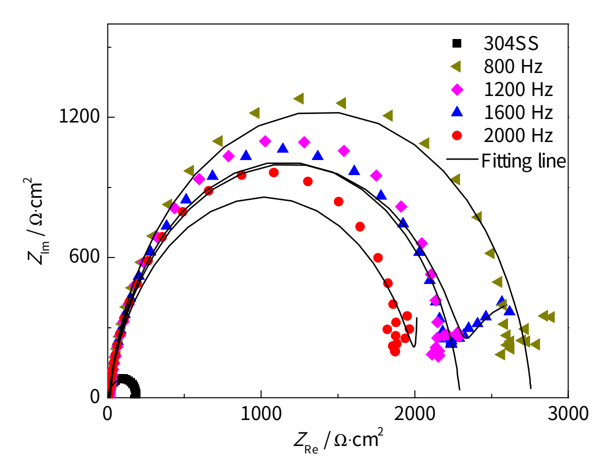


图6 304不锈钢与不同频率TiN涂层在1 mol/L HCl溶液中Nyquist图

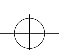
Fig.6 Nyquist plots of 304SS and 304SS/TiN prepared by different frequencies after immersion in 1 mol/L HCl solution

的TiCN涂层在1 mol/L HCl中耐蚀性略好。

304不锈钢和不同频率制备的TiCN涂层在1 mol/L HCl的电化学阻抗谱如图6，仍然是304不锈钢的Nyquist图表现为单容抗弧特性，而TiCN涂层则表现出双容抗弧特性，涂层的阻抗值随频率的增大而减小，小频率制备的涂层较厚，涂层对腐蚀介质机械阻挡能力增大。

4 结论

304不锈钢/TiCN涂层腐蚀电位均随功率的增大而增大，腐蚀电流密度随功率的增大而减小；腐蚀电位随频率的增大而减小，腐蚀电流密度随频率的增大而增大，说明高能微弧合金化沉积涂层时，采用适当大功率和低频制备的涂层耐蚀性较好。这与沉积的输出能量有关，大功率低频时高能微弧合金化沉积能量较高，涂层及基体的熔融量较多，制备的涂层较厚，机械阻挡腐蚀介质能力较强，致使耐蚀性能更好。但是高功率低频时涂层更易产生裂纹和缺





陷，因此功率不宜过高，频率也不易太低。

参考文献

[1] Wu B, Fu Y, Xu J. Chromium nitride films on stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell [J]. J. Power Sour., 2009, 194(2): 976

[2] Liu J, Chen F, Chen Y G. Plasma nitrided titanium as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell [J]. J. Power Sour., 2009, 187(2): 500

[3] Wang Y, Northwood D, Derek O. Effect of substrate material on the corrosion of TiN-coated stainless steels in simulated anode and cathode environments of proton exchange membrane fuel cells [J]. J. Power Sour., 2009, 191(2): 483

[4] Fu Y, Lin G Q, Hou M. Carbon-based films coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2009, 34(1): 405

[5] 郭跃岭, 韩恩厚, 王俭秋. 锻造态316LN不锈钢在模拟压水堆一回路水中的初期氧化行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(4): 313

[6] 许志显, 陈吉, 孙彦伟等. 脉冲频率对Fe-Ni-Cr合金镀层成分及耐蚀性的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(4): 353

[7] Ren Y J, Zeng C L. Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy micro-arc alloying process [J]. J. Power Sour., 2007, 1712007: 778

[8] Agarwal A, Dahotre N B, Sudarshan T S. Evolution of interface in pulsed electrode deposited titanium diboride on copper and steel [J]. Surf. Eng., 1999, 15(1): 27

[9] Wang R J, Qian Y Y. Interface behavior study of WC92-Co8 coating produced by electrospark deposition [J]. Appl. Surf. Sci., 2005, 240: 42

[10] Feng Z J, Zeng C L. $LaCrO_3$-based coatings deposited by high-energy micro-arc alloying process on a ferritic stainless steel interconnect material [J]. J. Power Sour., 2010, 195: 4242

[11] 陈长军, 王东生, 郭文渊等. ZM5上高能微弧火花作用沉积ZL301的研究 [J]. 金属热处理, 2003, 28(9): 215

[12] Guo P Y, Shao Y, Zeng C L. Oxidation characterization of FeAl coated 316 stainless steel interconnects by high-energy micro-arc alloying technique for SOFC [J]. Mater. Lett., 2011, 65: 3180

[13] Frangini S, Masci A, Bartolomeo A D. Cr7C3-based cermet coating deposited on stainless steel by electrosparkprocess :structural characteristics and corrosion behavior [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 149: 279

